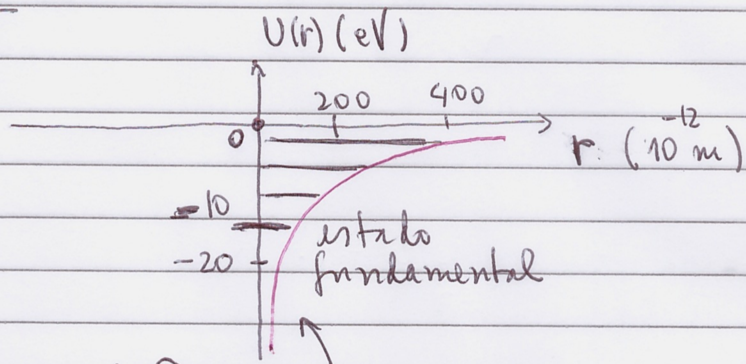
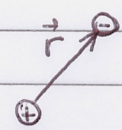
O Átomo de Hidrogênio resolvido através da EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER



"poço" ⇒ níveis discretos de energia (estados estacionários).

Energia potencial Coulombiana

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r}$$



$$\boxed{U(r) = -k\frac{e^2}{r}} \qquad k \equiv \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$H\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(r)\, e^{-iEt/\hbar}$$ (estado ESTACIONÁRIO)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + U(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

ou... $H\psi = E\psi$

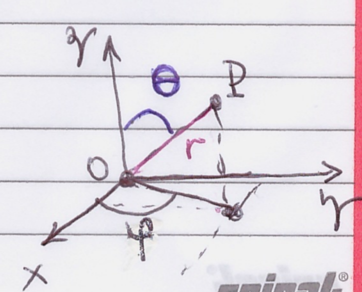
Em coordenadas cartesianas $\nabla^2 = \vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Mas o problema apresenta SIMETRIA ESFÉRICA

$$\psi(\vec{r}) \to \psi(r,\theta,\varphi)$$

$\varphi : [0, 2\pi]$

$\theta : [0, \pi]$



Em coordenadas esféricas, o Laplaceano fica:

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\}$$

Soluções da Eq. de Schrödinger independente do tempo são da forma:

$$\psi \rightarrow \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)$$

$$\boxed{\psi_{n,l,m_l} = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{radial}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)}_{\text{angular}} \equiv \psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)}$$

ONDE

- n = nº quântico principal ‖ $n = 1, 2, 3, \ldots$ ‖
- l : nº quântico orbital ‖ $0 \leq l \leq n-1$ ‖
- m_l : nº quântico magnético orbital ‖ $-l \leq m_l \leq l$ ‖

Ou seja: cada estado ("orbital") do átomo de H é caracterizado por 3 números quânticos:

$$\boxed{(n, l, m_l)}$$ "ORBITAL"

por enquanto...
depois adicionaremos o "spin".

Harmônicos esféricos: $Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = P_l^{m_l}(\cos\theta)\, e^{i m_l \cdot \varphi}$

onde: $P_l^{m_l}(\cos\theta)$ = polinômios associados de Legendre

S T Q Q S S D

$Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi)$ (Tabelados) Aula 23/3/

Exemplos:

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$Y_{1,-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ \mathrm{sen}\theta\, e^{-i\varphi}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{\pi}}\ \cos\theta$$

$$Y_{1,+1}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ \mathrm{sen}\theta\, e^{+i\varphi}$$

São normalizados na esfera unitária $(r=1)$:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y_{\ell,m_\ell}|^2 \underbrace{r^2}_{1} \mathrm{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi = \underline{1}$$

- **Níveis de ENERGIA** correspondentes a cada estado estacionário:

$$\boxed{E_n = -\frac{13{,}6}{n^2}\ (eV)} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

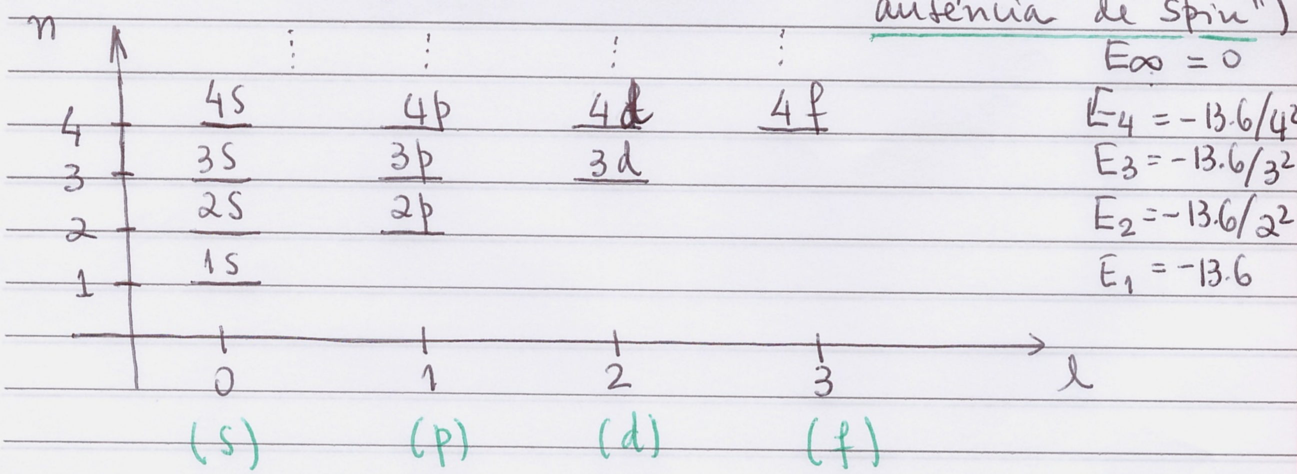
Como no modelo de Bohr!!

... só depende de $\underline{\underline{n}}$.

- **Degenerescência**:

para $n \geq 2$, os níveis de energia são "degenerados": há mais de um estado com a mesma energia.

Representação dos níveis de energia no diagrama $(n \times \ell)$: (átomo de Hidrogênio, ausência de "spin")



Para cada par $\overbrace{(n, \ell)}^{\text{"sub-camada"}}$, há ainda $2\ell + 1$ ESTADOS correspondentes aos valores de m_ℓ:

$$\boxed{-\ell \leq m_\ell \leq \ell}$$

Exemplo: $n = 3 \Rightarrow \ell = [0, n-1] = 0, 1, 2$

(n, ℓ) : 3s 3p 3d

s : $\ell = 0$ $m_\ell = 0$: 1 +
p : $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, 1$: 3 +
d : $\ell = 2$ $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$: 5

9 estados

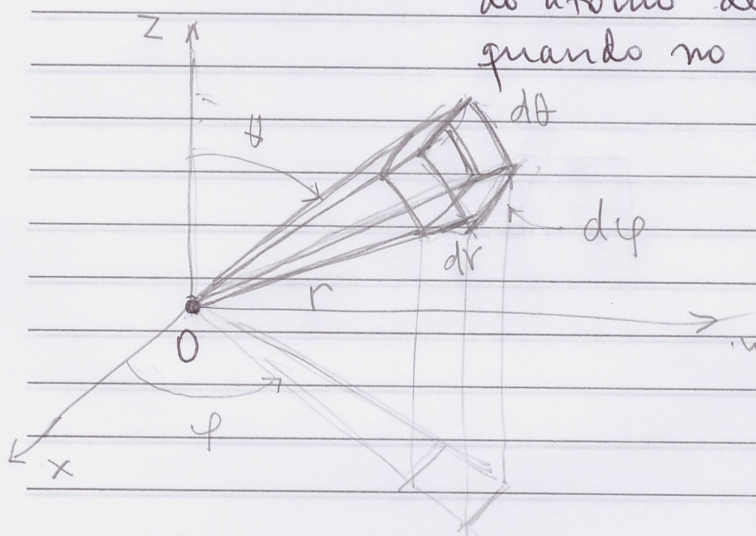
$E_3 = -\frac{13,6}{3^2}$: todos os 9 estados possuem essa mesma energia.

Funções de Onda
do Átomo de Hidrogênio : $\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$

$|\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)|^2$ = densidade de probabilidade para encontrar o elétron em torno do ponto (r,θ,φ).

$$|\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)|^2 \underbrace{dV} = |\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)|^2 \underbrace{r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr}$$

= probabilidade de encontrar o elétron do átomo de H entre V e V + dV, quando no estado (n, l, m_l) = ORBITAL.



No estado fundamental : $(n, l, m_l) = (1, 0, 0)$

(não degenerado!) : $l = 0$; $m_l = 0$

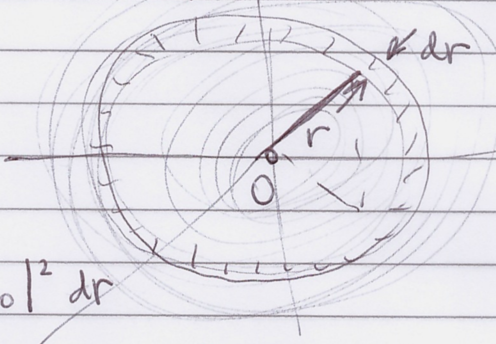
$\psi_{1,0,0}(r)$ depende apenas de r

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} = R_{10}(r) \cdot \overbrace{Y_{00}(r,\varphi)}^{1/\sqrt{4\pi}}$$

$$\boxed{a_0 = \left(\hbar^2 / m k . e^2\right) = 0{,}529\,\text{Å} = \text{raio de Bohr}}$$

Exercício: Considere o átomo de Hidrogênio no estado fundamental. Determine a probabilidade para encontrar o elétron entre r e $r+dr$, independentemente dos ângulos θ e φ.

$\equiv$ "distribuição de probabilidade radial"

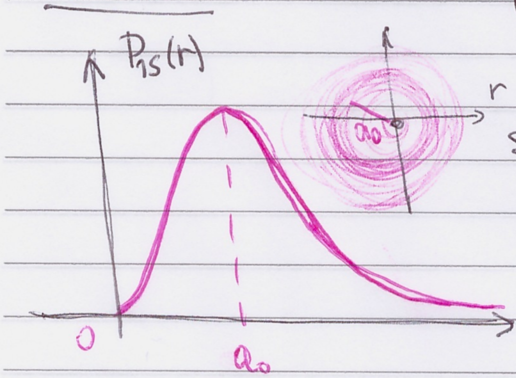


$$P_{1s}(r)\,dr = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta\,(r^2 \sin\theta)\,|\Psi_{100}|^2\,dr$$

$$P_{1s}(r)\,dr = \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi}\ \underbrace{\int_0^{\pi} \sin\theta\,d\theta}_{2}\left(|\psi_{100}(r)|^2 r^2\,dr\right)$$

$$\boxed{P_{1s}(r)\,dr = 4\pi r^2\,|\psi_{100}(r)|^2\,dr} \;;\quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\,e^{-r/a_0}$$

Exercício: Mostre que $P_{1s}(r)$ possui um MÁXIMO em $r_{max} = a_0$



SOLUÇÃO:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\,|\psi_{100}(r)|^2\right)_{r_{max}} = 0$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 e^{-2r/a_0}\right) =$$

$$= \left(2r - \frac{2}{a_0} r^2\right) e^{-2r/a_0}\Big|_{r_{max}} = 0 \Rightarrow r_{max} - \frac{r_{max}^2}{a_0} = 0$$

$$\boxed{a_0 = r_{max}}$$ ✓

S T Q Q S S D

Aula 23/8/

- Exercício: Estando o átomo de Hidrogênio no estado fundamental, calcule a probabilidade de encontrar o elétron além do raio de Bohr.

solução:

$$P(r > a_0) = \int_{a_0}^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |\psi_{100}|^2 \cdot \underbrace{r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr}_{dV}$$

$$= 4\pi \int_{a_0}^{\infty} |\psi_{100}(r)|^2 r^2 \, dr$$

$$= 4\pi \cdot \int_{a_0}^{\infty} \frac{e^{-2r/a_0} \cdot r^2}{\pi a_0^3} dr = \frac{4}{a_0^3} \int_{a_0}^{\infty} e^{-2r/a_0} \cdot r^2 \, dr$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^2}{4} \cdot \frac{a_0}{2} \cdot \int_2^{\infty} x^2 e^{-x} dx = -\frac{1}{2}(x^2 + 2x + 2) e^{-x} \Big|_2^{\infty}$$

$x \equiv 2r/a_0$

$dx = \frac{2}{a_0} dr$

$$= 5e^{-2} \sim 0{,}677 \simeq 68\%$$

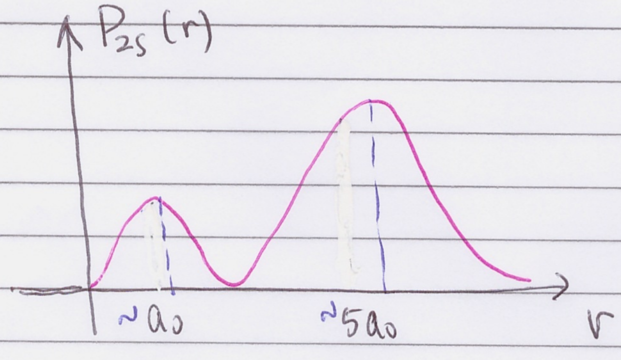
Todos os estados com $\ell = 0$ (estados do tipo s (spherically symmetrical)) possuem simetria esférica, mas $P(r)\,dr$ é mais complicado...

Exemplo $(n=2)$ $\psi_{200} = R_{20} Y_{00} =$

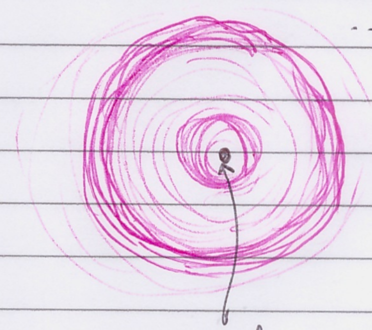
$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$$

$$P_{2s}(r)\,dr = 4\pi r^2 \frac{1}{16 \cdot 2\pi} \frac{1}{a_0^3} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right]^2 e^{-2r/2a_0} dr$$

$$= 4\pi r^2 \left|\psi_{200}\right|^2 dr$$



representação ESPACIAL --- 3D ---



exclui a origem

"orbital"

$$\frac{d}{dr} r^2 \left[2 - \frac{r}{a_0}\right]^2 e^{-r/a_0} \Bigg|_{r_{max}} = 0$$

$r_{max} \sim a_0$

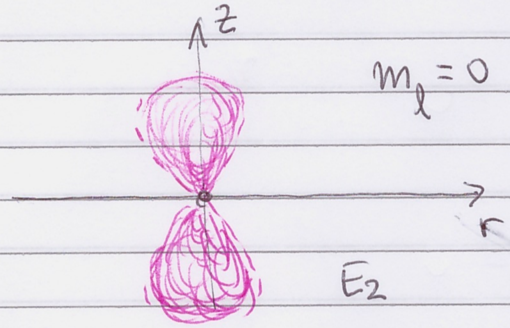
$r_{max} \sim 5a_0$

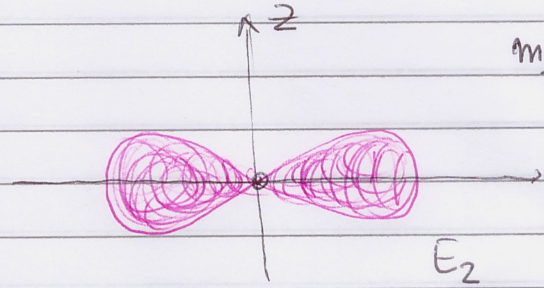
Outros estados correspondem a funções de onda que não possuem simetria esférica:

Exemplo: $n=2$, $\underbrace{l=1}_{\text{"p"}}$ $\Rightarrow$ 3 ESTADOS
$R_{21}(r)\, Y_{10}(\theta,\varphi)$
$R_{21}(r)\, Y_{11}(\theta,\varphi)$
$R_{21}(r)\, Y_{1-1}(\theta,\varphi)$

$m_l = -1, 0, 1$

Representação espacial de $P_{2p}(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \operatorname{sen}\theta\, r^2 |\psi_{21m_l}|^2$

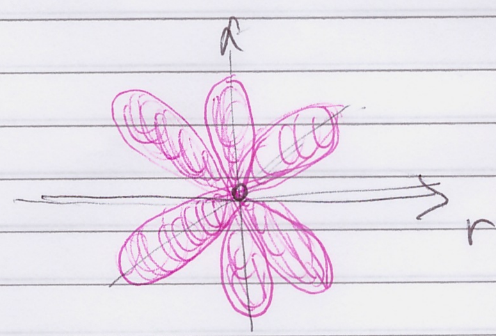




z : $|1,0\rangle$

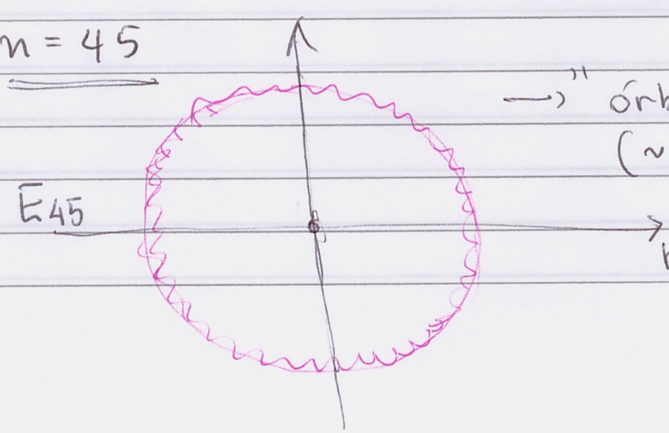
x : $-\dfrac{\left(|1,+1\rangle - |1,-1\rangle\right)}{\sqrt{2}}$

y : $\dfrac{\left(|1,+1\rangle + |1,-1\rangle\right)}{\sqrt{2}}$



simetria: esférica

Exemplo: $n = 45$



→ "órbita" circular (~ limite clássico)

Exercício: mostre que a função de onda do átomo de H

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad \text{é normalizada}$$

Solução: ψ_{100} : estado fundamental

$$\int_V dV\,|\psi_{100}|^2 = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} |\psi_{100}|^2 \underbrace{r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi}_{dV}$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta}_{4\pi} \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a_0}\, dr =$$

$$= \frac{4}{\cancel{a_0^3}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\cancel{a_0^2}}{\cancel{2^2}} x^2 e^{-x} \cdot \left(\frac{a_0}{2} dx\right) = \frac{1}{2}\int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx$$

$x \equiv 2r/a_0 \rightarrow \quad dr = \frac{a_0}{2} dx \qquad r=0 \rightarrow x=0$

$r=\infty \rightarrow r=\infty$

dado: $\displaystyle\int_0^{\infty} dx\, x^n e^{-\alpha x} = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

$$\int dV\,|\psi_{100}|^2 \underset{\substack{\alpha=1 \\ n=2}}{=} \frac{1}{2}\cdot 2! = 1 \quad \text{OK}$$

Exercício: Calcule o valor médio de r para o átomo de Hidrogênio, no estado fundamental

Solução:

$$\langle r \rangle = \int_V \psi^*_{100}\, r\, \psi_{100}\, dV$$

$$\langle r \rangle = \int_V r\, |\psi_{100}|^2\, dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} |\psi_{100}|^2 r\, (r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi)$$

$$= \frac{4\pi}{\pi a_0^3}\int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{-2r/a_0}\, dr = \frac{4}{a_0^3}\left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \cdot \frac{a_0}{2}\int_0^{\infty} x^3 \cdot e^{-x}\, dx$$

$x \equiv 2r/a_0 \longrightarrow dr = \frac{a_0}{2}\, dx$ $\quad r = 0 \quad x = 0$

$r^3 = \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \cdot x^3$ $\quad r = \infty \quad r = \infty$

$$\langle r \rangle = \frac{4}{16} \cdot a_0 \cdot 3! = \frac{1}{4}\, a_0 \cdot 3 \cdot 2 = \frac{3}{2}\, a_0$$

dado: $\int_0^{\infty} dx\, x^n \cdot e^{-\alpha x} = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

$$P^{1S}_{rob}(r) = |\psi_{100}|^2 r^2 \cdot 4\pi$$